

桐壳基活性炭的制备及其对有机物的吸附性能



LIN Yun-zhu

林云珠, 钱庆荣, 黄宝铨, 龚兵丽, 陈庆华*

(福建师范大学 化学与材料学院;福建省改性塑料技术开发基地, 福建 福州 350007)

摘 要: 以桐壳为原料,在通氮速率为 200 mL/min、活化温度 400 °C、升温速率 10 °C/min 和活化时间 1 h 的条件下,采用氯化锌活化法制备了桐壳基活性炭,并采用 SA3100 型表面积和细孔分析仪及扫描电镜等分析方法,对所制备的桐壳基活性炭的表面细孔结构进行了表征;同时,还进行了亚甲基蓝和苯酚溶液的吸附实验。结果表明,所制备的桐壳基活性炭的比表面积和细孔总体积可分别高达 1 995 m²/g 和 1.521 mL/g,其对亚甲基蓝和苯酚吸附能力随氯化锌用量的增加而增加,其中 CT 3.0 对苯酚吸附能力高于普通商品活性炭,可望成为一种高效的有机污染物吸附材料。

关键词: 桐壳;活性炭;吸附性能

中图分类号:TQ424

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)04-0055-06

Preparation of Tung-nut-shell Based Activated Carbon and Its Adsorption Capacity for Organic Contaminants

LIN Yun-zhu, QIAN Qing-rong, HUANG Bao-quan, GONG Bing-li, CHEN Qing-hua

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University; Fujian Experimentation Station for Technology Development on Modified Plastic, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Activated carbon was prepared from tung-nut-shell by activation with zinc chloride at pyrolysis temperature of 400 °C for 1 h under nitrogen flow of 200 mL/min. The N₂ adsorption-desorption isotherms of the prepared activated carbons were measured on a Beckman counter SA3100 surface area and pore size analysers, and the morphological structures of the activated carbons were observed by SEM. The prepared activated carbons were also employed as adsorbents for the experiment of adsorbing methylene blue and phenol in aqueous solutions. The results showed that the resultant activated carbons could be obtained from the tung-nut-shell with high BET surface area of 1 995 m²/g and high total pore volume of 1.521 mL/g, respectively. Increasing the mass ratio of ZnCl₂ to tung-nut-shell resulted in the increment of the capacities for phenol and methylene blue adsorption. Compared to commercial activated carbon of F 400, the prepared activated carbon CT 3.0 exhibits higher capability for phenol and methylene blue adsorption. Therefore, it is expected to be a low-cost and efficient adsorption material for effluent treatment.

Key words: tung-nut-shell; activated carbon; adsorption capacity

活性炭是一种多孔炭材料,由微晶碳和无定型碳构成,具有高度发达的孔隙结构和巨大的比表面积。活性炭作为一种优良的吸附剂,已广泛应用于环境保护、化学工业、食品加工、湿法冶金、药物精制、军事化学保护等领域^[1],如美国环保署(USEPA)饮用水标准的 64 项有机污染物指标中,有 51 项将活性炭吸附法列为最有效技术(BAT)^[2]。传统的活性炭制备原料主要有木材和煤炭两大类,但随着人们对资源、环保意识的增强,以固体废弃物为原料代替木材和煤炭制备活性炭受到广泛关注^[3-7]。我国桐油的产量居世界首位,桐壳是桐油生产的主要废弃物,从理论看,桐壳中粗纤维含量约为 50%,糠醛含量在 10% 以上,且钾含量较高,因此可作为肥料利用。但由于作为肥料使用经济效益不高,从而限制了推广应用。目前我国,只有一小部分桐壳被作为肥料利用,大量的桐壳仍作为废弃物被丢掉,这既

收稿日期:2006-10-30

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(D0510016);教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(NCET-04-0614)

作者简介:林云珠(1982-),女,福建平潭人,硕士,主要从事生物材料方面的研究

* 通讯作者:陈庆华,硕士生导师,主要从事环境友好材料方面的研究;E-mail: cqhuar@163.com。

浪费了生物质资源,又污染了环境,同时也加大了桐油的生产成本。因此,如何处置桐壳这一废弃物已成为我国桐油生产中必须解决的重要问题之一。前期的元素分析结果表明,桐壳废弃物的碳含量高(一般在48.5%左右),有望成为制备活性炭的新原料之一。因此,本研究以桐壳为原料,采用氯化锌活化法制备桐壳基活性炭,研究了氯化锌/桐壳质量比等制备条件对所制备的活性炭的表面细孔结构的影响,并初步探讨所制备的桐壳基活性炭对一些有机物的吸附性能。该研究在国内外尚未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与制备仪器

1.1.1 材料 桐壳,由福建宁德福安溪炳桐油厂提供,经去皮、破碎、洗净、干燥并过筛(149~745 μm)处理;氯化锌、苯酚、溴酸钾、溴化钾、盐酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、碘化钾、硫酸铜、硫代硫酸钠等均为分析纯,可溶性淀粉、亚甲基蓝为指示剂,重铬酸钾为基准试剂。

1.1.2 仪器 4-10型水平式管式电阻炉,上海东星建材试验设备有限公司;A I-808PDK₁L型人工智能温度控制器,厦门宇光电子技术有限公司;DSHK-4型磁力搅拌器,温州市医疗电器厂;HY-2调速多用振荡器,国华电器有限公司;101型电热鼓风干燥箱,北京市永光明医疗仪器厂;BS124S型电子天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司。

1.2 桐壳基活性炭(CT)的制备

称取一定量的干燥桐壳与适量的氯化锌混合并加入200 mL蒸馏水,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌2 h后,于110 $^{\circ}\text{C}$ 下蒸去水分,并干燥12 h。分别在不锈钢舟中取10 g上述氯化锌/桐壳混合物质量比值为0.25、1.0和3.0,于管式电阻炉中,在通氮速率为200 mL/min、活化温度400 $^{\circ}\text{C}$ 、升温速率10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和活化时间1 h的条件下,制备桐壳基活性炭,并将所制备的3种桐壳基活性炭分别命名为CT 0.25、CT 1.0和CT 3.0。其具体制备工艺流程如图1所示。为了便于比较,在同样制备条件下,将未与氯化锌混合的干燥桐壳炭化,并按上述规则将其命名为CT 0。

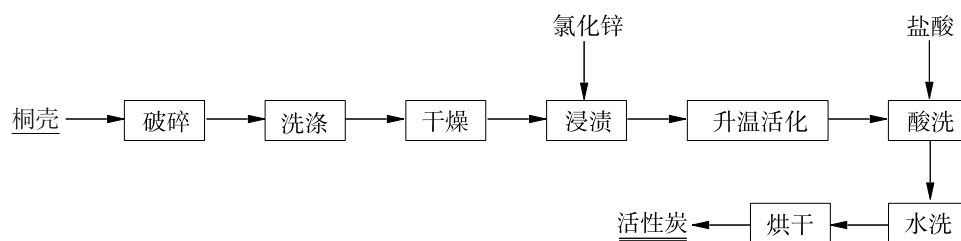


图1 桐壳基活性炭的制备工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for preparation of tung-nut-shell based activated carbon

将活化后的产物用3 mol/L热盐酸浸泡30 min,再用热蒸馏水浸泡20 min(2次),然后用热蒸馏水洗涤至pH值不变,且没有 Zn^{2+} 和 Cl^- 检出,于105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥12 h,称量并计算产率。

1.3 分析测试

采用贝克曼SA3100型比表面积与细孔分析仪(美)进行 N_2 吸附-解附实验,样品在测试前,先在110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥1 h,而后300 $^{\circ}\text{C}$ 下脱气处理120 min。采用Brunauer-Emmett-Teller方法计算活性炭的BET比表面积(S_{BET});以 P_5/P_0 为0.9814时所吸附的氮气体积估算活性炭的细孔总体积(V_t)。采用D-R(Dubinin-Radushkevich)法计算活性炭的微孔体积(V_{mi}),并运用BJH法确定活性炭的细孔分布^[8]。采用KYKY1000B(中国)扫描电镜对所制备的活性炭表面进行观察,在观察前,先将样品表面喷金,以增加其导电性。

1.4 溶液吸附实验

亚甲基蓝吸附值的测定参照GB/T 12496.10-1999^[9]。在粉碎至71 μm 左右的干燥活性炭中加入已标定的亚甲基蓝试液,振荡20 min,过滤后用755B紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公

司)在波长 665 nm 下测定吸光度,与硫酸铜标准滤色液的吸光度相对照,所耗用的亚甲基蓝试液的毫升数即为试样的亚甲基蓝吸附值。

苯酚吸附值的测定参照 GB/T 12496.12 - 1999^[10]。在粉碎至 71 μm 左右的干燥活性炭中加入苯酚溶液,振荡 2 h,静置 22 h,过滤。测定滤液中残余苯酚的含量,计算出被活性炭吸附的苯酚量。苯酚吸附等温线的实验方法采用文献[6]所述的方法进行。

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附-脱附等温线

图 2 是所制备的 3 种活性炭的 N_2 吸附-脱附等温线。从图 2 可以看出,所制备活性炭的 N_2 吸附-脱附等温线随着活化剂 ZnCl_2 用量的增加而逐渐变化。3 种活性炭的 N_2 吸附等温线在低压区(相对压力 P_s/P_0 小于 0.1)内都迅速上升。对于 CT 0.25,其 N_2 吸附曲线在 P_s/P_0 小于 0.1 内迅速弯曲,在 P_s/P_0 为 0.1 ~ 1.0 区域,几乎与 x 轴呈平行,说明 CT 0.25 对 N_2 吸附只发生在低相对压区,而在较高相对压区几乎观察不到 N_2 吸附。按照 IUPAC 分类,该 N_2 吸附-脱附等温线为典型的 I 型等温线,且 N_2 吸附-脱附等温线构成的滞后环为极小的 H_4 型。说明该活性炭中含有大量的形状为层状的、且大小均匀的微孔结构^[11];CT 1.0 活性炭的 N_2 吸附等温线也属于 I 型等温线,但其 N_2 吸附等温线在 P_s/P_0 为 0.1 ~ 0.3 较大范围内缓慢弯曲,即该活性炭在较高的相对压下对 N_2 还有少量的吸附,这说明所制备的 CT 1.0 同样含有大量的形状为层状的微孔结构,但其微孔的孔径分布较 CT 0.25 宽,可能含有较大孔径的微孔或少量小孔径的中孔;CT 3.0 活性炭的 N_2 吸附-脱附等温线则明显不同于前两者,在 P_s/P_0 为 0.2 ~ 0.6 之间仍呈上升趋势,并且在高相对压区即中孔区和大孔区出现了第二处弯曲,这是典型的具有微孔和中孔混合结构的固体的 N_2 吸附-脱附等温线^[12],由于中孔存在所引起的毛细管凝集现象导致其 N_2 吸附-脱附等温线构成的滞后环明显扩大。

2.2 细孔结构与细孔分布

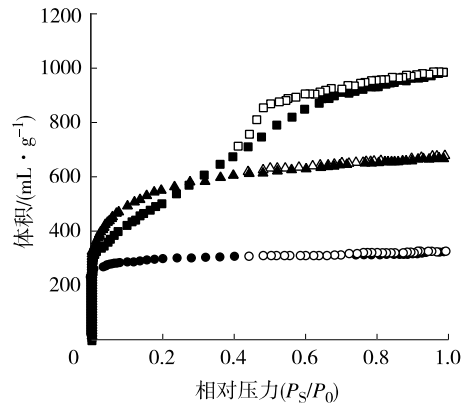
表 1 列出了所制备的活性炭的比表面积 S_{BET} 、细孔总体积(V_t)、微孔体积(V_{mi})、中孔体积(V_{me})和细孔平均直径 D_p 的计算结果。

表 1 活性炭的比表面积、孔容和孔径分布

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore size of activated carbons

试样 samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mi}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{me}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	V_{me}/V_t	D_p/nm
CT 0	4.2	0.024				
CT 0.25	1014	0.497	0.446	0.051	0.103	1.96
CT 1.0	1995	1.048	0.740	0.308	0.294	2.10
CT 3.0	1834	1.521	0.603	0.918	0.604	3.32

从表 1 可以看出,CT 0 的比表面积仅为 4.2 m^2/g ,细孔总体积低至 0.024 mL/g ,这说明未采用 ZnCl_2 活化处理的桐壳,炭化后所得到的桐壳炭化物为非多孔性固体;而 CT 0.25、CT 1.0 和 CT 3.0 的比表面积和细孔总体积均远高于 CT 0,表明采用 ZnCl_2 为活化剂,可以有效提高活性炭的比表面积和细孔体积。比较 CT 0.25、CT 1.0 和 CT 3.0,可以看出,氯化锌/桐壳质量比值从 0.25 增加到 1.0,比表面积从 1 014 m^2/g 增加到 1 995 m^2/g ,呈明显增加趋势,而氯化锌/桐壳质量比值从 1.0 继续增加到 3.0 时,比表面积则从 1 995 m^2/g 略微降低至 1 834 m^2/g 。但是,细孔总体积则在氯化锌/桐壳质量比值从



吸附 adsorption: —○— CT 0.25; —△— CT 1.0; —□— CT 3.0
脱附 desorption: —●— CT 0.25; —▲— CT 1.0; —■— CT 3.0

图 2 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms

0.25 到 3.0 范围内,分别为 0.497、1.048 和 1.521 mL/g,呈直线上升趋势。一般认为,氯化锌的活化作用有产生微孔和将已存在的微孔扩大成孔径较大的微孔或中孔 2 个过程,当氯化锌用量较低,如氯化锌/桐壳质量比值为 0.25 时,它的作用主要是活化产生微孔,因此在 CT 0.25 中,中孔体积百分比仅为 10.3%,平均细孔直径为 1.96 nm;但当氯化锌用量逐渐增加时,在大量氯化锌作用下,产生大量微孔的同时,一部分微孔也被氯化锌扩大成孔径较大的微孔或中孔,表现为 CT 1.0 的比表面积、细孔总体积同时增加,而中孔体积百分比增至 29.4%;而当氯化锌/桐壳质量比值继续增至 3.0 时,此时产生微孔速度大为减缓,但过量的氯化锌可快速将微孔扩大为中孔,因而 CT 3.0 的比表面积出现下降而细孔总体积却仍呈上升趋势,此时,平均细孔直径增加到 3.32 nm,中孔体积百分比提高至 60% 以上。上述分析结果表明,控制氯化锌/桐壳质量比,可以控制桐壳基活性炭的细孔结构、平均孔径大小和细孔分布。

图 3 是所制备的桐壳基活性炭的 BJH 细孔分布,从图 3 同样可以看出,随着氯化锌/桐壳质量比的增加,活性炭中孔体积明显增加,且其细孔分布明显变宽,但即使在分布最宽的 CT 3.0 中,大部分中孔的平均直径仍低于 10 nm,说明在本实验条件下制备的活性炭细孔主要由微孔和小孔径中孔组成。

2.3 桐壳基活性炭的表面形貌

图 4 是桐壳炭化物 CT 0 和桐壳基活性炭 CT 1.0 分别放大 300 和 2 000 倍的扫描电镜(SEM)图。图 4(a)和(b)表明,未经活化的桐壳炭化物 CT 0 呈纤维状结构,其表面光滑并呈刚性,基本保持了原桐壳的结构特性。图 4(c)中观察到了在桐壳基活性炭 CT 1.0 出现了不规则的大孔结构(其孔径约在 10 μm 以上),进一步放大(见图 4(d))可以看出,该大孔周围表面皱褶,孔壁为棉花状柔性结构。这说明

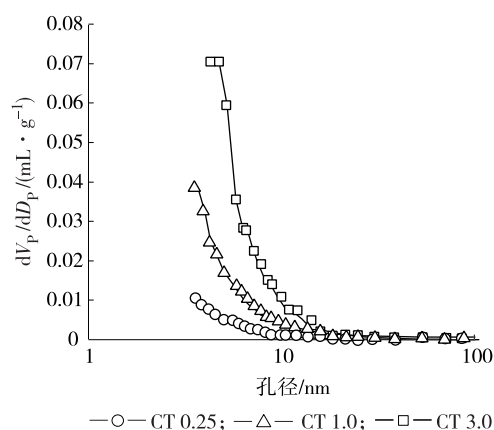


图 3 活性炭的 BJH 孔径分布

Fig. 3 BJH pore size distribution of activated carbons

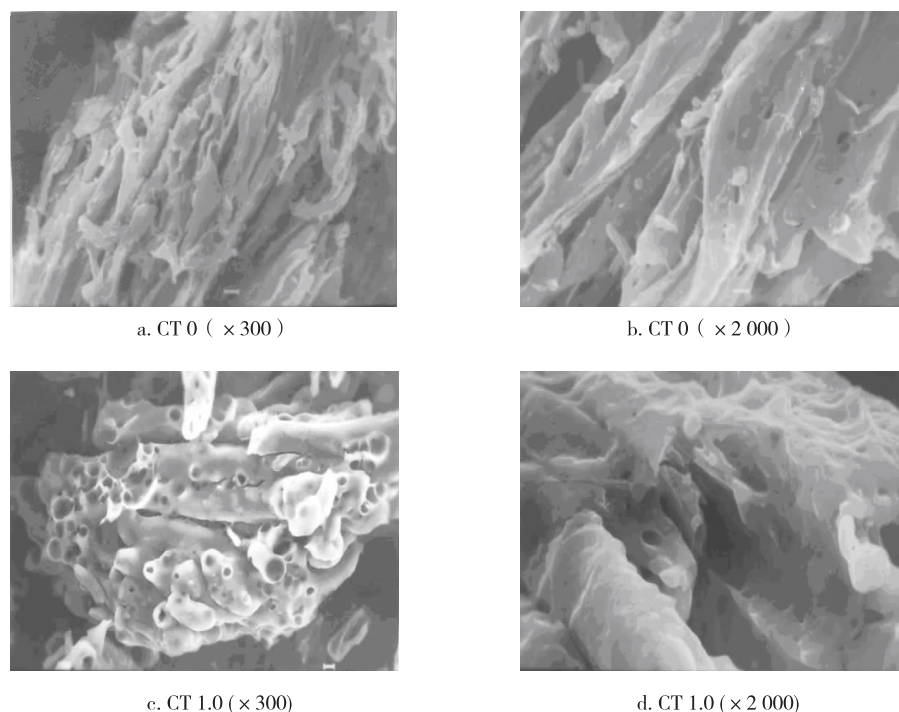


图 4 CT 0 和 CT 1.0 的扫描电镜图

Fig. 4 SEM images of activated carbons of CT 0 and CT 1.0

原桐壳的表面结构特性经氯化锌活化后几乎全部被破坏了。这可能因为,桐壳浸泡在氯化锌溶液中,大量的氯化锌进入桐壳结构内部的同时,也有一部分氯化锌留在桐壳的表面,在活化时,进入桐壳结构内部的氯化锌起活化作用,使桐壳结构产生大量的微孔,而在桐壳表面的氯化锌在活化温度条件下,形成液体,可严重浸蚀桐壳表面,从而在表面形成皱褶的棉花状结构^[7]。

2.4 有机物水溶液吸附实验

本研究选用分子尺寸较小($< 1.0 \text{ nm}$)的苯酚和分子尺寸中等(1.5 nm)的亚甲基蓝为被吸附有机物,考察所制备的活性炭对水中有机污染物的去除能力^[13]。表2列出了分别采用中国国家标准方法测定的活性炭的苯酚和亚甲基蓝吸附值。

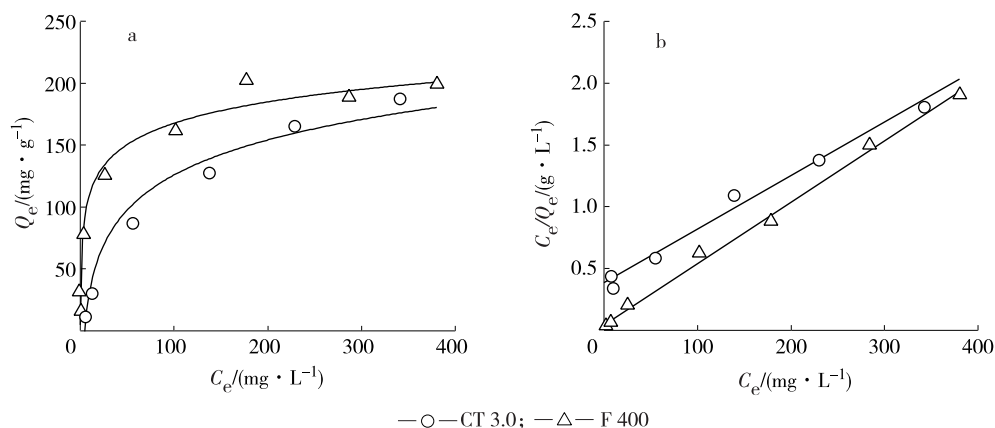
表2 活性炭的苯酚和亚甲基蓝吸附值

Table 2 Adsorption values for phenol and methylene blue onto activated carbons

试样 samples	苯酚吸附值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) adsorption value for phenol	亚甲基蓝吸附值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) adsorption value for methylene blue
CT 0.25	250	310
CT 1.0	345	360
CT 3.0	450	365

从表2可以看出,所制备的活性炭对苯酚和亚甲基蓝的吸附值最高可分别达到450和365 mg/g ,可能成为一种有效的有机污染物吸附材料。同时,苯酚吸附值随氯化锌/桐壳质量比值的增加明显增加,而亚甲基蓝吸附值的增加趋势则较为缓慢。这可能由于苯酚的分子较小,可以进入孔径较小的微孔中($> 0.7 \text{ nm}$)而被吸附,因此其吸附值主要决定于吸附材料的细孔体积。而亚甲基蓝分子由于分子尺寸较大,只能进入中孔或孔径较大的微孔中($> 1.3 \text{ nm}$),因而其吸附值则主要决定于吸附材料的中孔与大孔径微孔的体积之和。

为了进一步考察所制备活性炭对苯酚的吸附性能,作者还进行了CT 3.0对苯酚的吸附等温线实验,并选择常用的商品活性炭F 400(Fibrasorb 400,日本三菱化学会社)进行对比研究。采用Langmuir方程解析实验数据,结果如图5所示。从图5(a)可以看出,CT 3.0与F 400的苯酚吸附等温线均呈L-型,说明CT 3.0与普通商品活性炭一样,对苯酚具有较强的吸附作用。图5(b)中 C_e/Q_e 与 C_e 呈线性关系,通过图5(b)可计算得到Langmuir方程参数如表3所示。



a. 等温线 isothermal; b. Langmuir图 Langmuir chart

图5 活性炭的苯酚吸附等温线

Fig. 5 Phenol adsorption isotherms on activated carbons

表3中的 R^2 均在0.98以上,表明Langmuir方程可以很好的解析等温线的实验数据。参数 X_m 代表活性炭对苯酚的最大吸附能力,表3中CT 3.0的 X_m 大于F 400,可以说明,所制备的桐壳活性炭对苯酚具有较强的吸附能力,可望成为一种高效的有机污染物吸附材料。

表3 活性炭吸附苯酚的 Langmuir 方程参数
Table 3 Langmuir parameters for phenol adsorption onto activated carbons

试样 samples	最大吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) maximum adsorptive capacity	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
CT 3.0	233	0.01	0.987
F 400	201	0.12	0.990

3 结论

3.1 在氮气中、活化温度 400 °C、活化时间 1 h 的条件下,采用氯化锌活化法可以成功地将农业废弃物桐壳转化为活性炭。所制备的桐壳基活性炭最大比表面积和最高细孔体积分别可以达到 $1\,995\text{ m}^2/\text{g}$ 和 1.521 mL/g 。

3.2 氯化锌/桐壳的质量比值是影响活性炭细孔结构和分布的最重要参数之一。调节氯化锌/桐壳的质量比值可以控制所制备的活性炭的微孔和中孔含有率、平均细孔直径和细孔分布。

3.3 亚甲基蓝和苯酚溶液的吸附实验结果表明,CT 3.0 具有较强的有机物吸附能力,其亚甲基蓝和苯酚吸附值分别为 373 和 450 mg/g 。

3.4 与商品活性炭 F 400 相比,CT 3.0 对苯酚具有较高的吸附能力。因此,所制备的桐壳基活性炭有望成为一种高效的有机污染物吸附材料,在工业废水处理中具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 曲保雪, 朱立红, 芦春莲. 活性炭的起源、发展及应用[J]. 河北林果研究, 2002, 17(1): 88-90.
- [2] PONTIUS F W. Complying with future water regulations [J]. AWWA, 1999, 91(3): 46-58.
- [3] 刘生. 球状活性炭的研制[D]. 北京:北京化工大学, 2005.
- [4] 魏娜, 赵乃勤, 贾威. 活性炭的制备及应用新进展[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 777-780.
- [5] 厉悦. 稻壳基活性炭制备及活性炭表面改性研究[D]. 长沙:中南林学院, 2005.
- [6] QIAN Q R, MACHIDA M, TATSUMOTO H. Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation [J]. Bioresource Technology, 2006(97):1-8.
- [7] TSENG R L, TSENG S K. Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob [J]. J Colloid Interface Sci, 2005 (287): 428-437.
- [8] GREGG S J, SING K S W. Adsorption, Surface Area and Porosity[M]. 2nd ed. London: Academic, 1982.
- [9] GB/T 12496.10-1999, 木质活性炭实验方法亚甲基蓝吸附值的测定[S].
- [10] GB/T 12496.12-1999, 木质活性炭实验方法苯酚吸附值的测定[S].
- [11] KIKUCHI Y, QIAN Q R, MACHIDA M, et al. Effect of ZnO loading to activated carbon on Pb(II) adsorption from aqueous solution [J]. Carbon, 2006, 44: 195-202.
- [12] KHALILI N R, CAMPBELL M, SANDI G, et al. Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge. I. Effect of zinc chloride activation [J]. Carbon, 2000(38): 1905-1915.
- [13] HU Z H, SRINIYASAN M P, NI Y M. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons [J]. Carbon, 2001(39): 877-886.